

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/074180 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 33/141, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000922
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-039142 2003 年 2 月 18 日 (18.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社タイテム (TYTEMN CORPORATION) [JP/JP]; 〒2480032 神奈川県鎌倉市津 1 0 6 9 番地 2 4 7 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野崎 敏雄 (NOZAKI, Toshio) [JP/JP]; 〒2480032 神奈川県鎌倉市津 1 0 6 9 番地 2 4 7 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 生田 哲郎, 外 (IKUTA, Tetsuo et al.); 〒1060032 東京都港区六本木 1 丁目 9 番 9 号 六本木ファーストビル 7 階 生田・名越法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 補正書・説明書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALKALI-RESISTANT COCOON-SHAPED COLLOIDAL SILICA PARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 耐アルカリ性菌型コロイダルシリカ粒子及びその製造方法

(57) Abstract: A colloidal silica which has excellent alkali resistance while retaining an excellent cocoon shape and excellent performance, which are required for use as abrasive grains. The silica is a cocoon-shaped colloidal silica obtained by hydrolyzing an alkoxysilane condensate in the presence of ammonia or an ammonium salt catalyst. Alternatively, the silica is a cocoon-shaped colloidal silica obtained by: dropping an alkoxysilane condensate or a solution thereof in an aqueous solvent into an aqueous solution of either ammonia or an ammonium salt or into an aqueous solution containing both ammonia or an ammonium salt and an aqueous solvent to hydrolyze the alkoxysilane; and heating the reaction mixture under pressure. The temperature at which the colloidal silica is heated under pressure is preferably from 105 to 374.1°C. The alkoxysilane condensate has an average degree of condensation of preferably 2 to 8.

(57) 要約: 砥粒として優れた菌型形状と優れた性能を維持しながら、耐アルカリ性に優れたコロイダルシリカ及びその製造方法を提供する。アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下に加水分解させることによって得られる菌型コロイダルシリカである。また、アルコキシシランの縮合体又はそれらの水性溶媒溶液をアンモニア若しくはアンモニウム塩の水溶液又はアンモニア若しくはアンモニウム塩と水性溶媒を含む水溶液中に滴下しながらアルコキシシランを加水分解し、更に、加圧下に加熱して得られる菌型コロイダルシリカである。前記コロイダルシリカを加圧下に加熱する温度は 105 ~ 374.1°C が好ましく、前記アルコキシシランの縮合体は、平均縮合度が 2 ~ 8 が好ましい。

WO 2004/074180 A1

## 明 細 書

## 耐アルカリ性繭型コロイダルシリカ粒子及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、アルカリ性に優れた繭型コロイダルシリカ粒子及びその製造方法に関する。更に詳しくは、例えば、シリコンウエハに代表される半導体の研磨、ハードディスク基盤等の電子材料の研磨、集積回路を製造する際の平坦化工程（一般にはCMPといわれている）における研磨、等で用いられる研磨用の砥粒に応用可能な、耐アルカリ性を向上させた繭型コロイダルシリカ粒子及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

15 コンピュータ、家電に搭載されている半導体集積回路やハードディスク等の電子材料を製造する工程において、精密研磨の果たす役割は、材料の小型化、高集積化の傾向と相俟って近年重要視されてきている。研磨の工程は、シリコンウエハやハードディスクの研磨のように、研磨が粗研磨、仕上げ研磨と多段階で行われるもの、集積回路の平坦化工程のように、一つの集積回路素子を作るのに何回も研磨工程が施されるものがある。そして、これらの工程、特に、その研磨の最終段階において、砥粒として径が数十ナノメートルのシリカ微細粒子が一般的に広く採用されるようになってきている。これは、シリカの場合、精密研磨に要求される粒径分布の狭い微細粒子の砥粒が、比較的容易に製造できるか

らである。

各種電子材料の精密研磨に用いられるシリカ砥粒は、1) ヒュームド・シリカに代表されるように、四塩化珪素などを火炎加水分解する方法、2) 水ガラスなど珪酸のアルカリ金属塩を脱陽イオンする方法、3) アルコキシシランを加水分解する、いわゆるゾルゲル法、などで製造されている。この3種のシリカを形状面から精密研磨性能を比較すると、次のようである。火炎加水分解法により得られるシリカは、粒子が紐状に結合していることから、研磨時のスクラッチを生じることがある。また、脱陽イオン法により得られるコロイダルシリカは、粒子径が不均一になりやすく、これを研磨に用いると研磨粗度が大きくなることがある。この二つに比べ、ゾルゲル法により得られるコロイダルシリカは、研磨に好適な繭型の形成が可能で、更に粒子径が均一であることから、精密研磨に最も適した形状とされている。

一方、電子材料の精密研磨において研磨促進剤を使用するが、研磨促進剤には酸性のものとアルカリ性のものがある。酸性下では、シリカは極めて安定しているので、砥粒としての研磨能力は十分発揮される。しかしながら、アンモニア、各種アミン類、水酸化カリウムなどのアルカリ性物質を研磨促進剤として使用する場合には、シリカはアルカリに侵される性質があるために、アルカリ性領域におけるシリカ砥粒による研磨は問題があり、シリカの耐アルカリ性が研磨性能の重要な要素となっている。即ち、アルカリ性の条件では、シリカが次第に溶解しその形状が経時的に変化し、研磨性能が低下してくるという問題がある。前記1) ~ 3) の3種のシリカの耐アルカリ性は、火炎加水分解法シリカが

最も優れ、ゾルゲル法シリカが最も悪いとされている。従って、  
実用段階では、かかる特性を加味して、応用分野ごとに砥粒と研  
磨促進剤の種類を選択しているのが実情である。

かかる電子材料の精密研磨に使用されるシリカに関して、特開  
5 平 7 - 2 2 1 0 5 9 号公報には、短径と長径の比が 0. 3 ~ 0. 8  
で長径が 7 ~ 1 0 0 0 nm のコロイダルシリカが記載されてい  
る。該コロイダルシリカの製造方法として実施例にケイ酸ナトリ  
ウム水溶液を原料とした方法が開示されている。しかしながら、  
この方法で得られたシリカゾルには、ケイ素以外にカルシウム、  
10 マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、銅、鉄、ニッケ  
ルなどの遷移金属、更に原料ケイ酸ナトリウムに由来するナトリ  
ウムが含まれ、これらのアルカリ土類金属、遷移金属やアルカリ  
金属がウエハ研磨時にウエハ表面に不純物として付着し、その結  
果ウエハ表面が汚染されて半導体特性に悪影響を及ぼしたり、ウ  
15 エハ表面に酸化膜を形成させたときに酸化膜の電気特性を低下さ  
せるという問題点があった。

また、特許第 3 1 9 5 5 6 9 号公報には、ケイ酸メチル又はケ  
イ酸メチルとメタノールの混合物を、水、メタノール及びアンモ  
ニア等からなる混合溶媒中に攪拌下に 1 0 ~ 4 0 分間で滴下し、  
20 ケイ酸メチルと水とを 1 0 ~ 4 0 分間反応させて、短径が 1 0 ~  
2 0 0 nm で長径／短径比が 1. 4 ~ 2. 2 の繭型コロイダルシリ  
カが得られることが記載されている。この繭型コロイダルシリ  
カは、電子材料等の精密研磨に優れた性能を示すが、耐アルカリ  
性という点で問題が残る。即ち、特に PH の高い条件では、コロ  
25 イダルシリカが次第に溶解しその形状が経時的に変化し、研磨性

能が低下してくるという現象が認められる。

本発明は、上記の状況に鑑み、繭型形状を有し、かつ、優れた研磨性能を維持しながら、耐アルカリ性に優れたコロイダルシリカ及びその製造方法を提供するものである。

5

#### 発明の開示

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、研磨に適した粒子形状を有し、かつ、優れた研磨性能を保持しながら、耐アルカリ性を向上させた、これまでに無い新種のシリカ微粒子とその製法を見出し、本発明を完成させたのである。即ち、  
10 本発明の要旨は、 $\text{PH} 11.5$ 以下のアルカリ性水溶液中で溶解しないことを特徴とする繭型コロイダルシリカである。具体的には、アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下に加水分解、縮合させることによって得られる繭型  
15 コロイダルシリカである。このコロイダルシリカは、研磨用の砥粒として優れた性能をもつとともに、優れた耐アルカリ性をもつものである。

また、繭型コロイダルシリカを加圧下に加熱することにより、耐アルカリ性を向上させたコロイダルシリカを得ることができ  
20 る。即ち、アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下に加水分解させて得たコロイダルシリカを更に加圧下に加熱することによって得られる繭型コロイダルシリカである。

前記コロイダルシリカを加圧下に加熱する温度は、 $105 \sim 374.1^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、前記アルコキシシランの縮合体が、  
25

平均縮合度が2～8であることが好ましい。

以上、本発明は耐アルカリ性に優れた繭型コロイダルシリカを提供するものである。少なくとも、本発明のコロイダルシリカは、  
PH 11.5以下のアルカリ性下で安定な繭型コロイダルシリカ  
5 である。従来のアルコキシシランの加水分解で製造された繭型コロイダルシリカの耐アルカリ性は、PH 11以下であった。本発明によって、繭型コロイダルシリカの耐アルカリ性をPH 11.5まで向上させたのである。

このようにして得た耐アルカリ性に優れた繭型コロイダルシリカは、研磨用の砥粒として好適に使用することができる。  
10

耐アルカリ性に優れた繭型コロイダルシリカは、アルコキシシランの縮合体をアンモニアなどの触媒の存在下に加水分解、縮合させることにより製造することができる。即ち、アルコキシシランの縮合体又はその水性溶媒溶液をアンモニア若しくはアンモニウム塩の水溶液又はアンモニア若しくはアンモニウム塩と水性溶媒を含む水溶液中に滴下しながらアルコキシシランを加水分解することを特徴とする繭型コロイダルシリカの製造方法である。更に、繭型コロイダルシリカを加圧下に加熱することによっても、耐アルカリ性に優れたコロイダルシリカを製造することができる。  
15 20 即ち、アルコキシシランの縮合体又はそれらの水性溶媒溶液をアンモニア若しくはアンモニウム塩の水溶液又はアンモニア若しくはアンモニウム塩と水性溶媒を含む水溶液中に滴下しながらアルコキシシランを加水分解し、更に、加圧下に加熱することを特徴とする繭型コロイダルシリカの製造方法である。

25 アルコキシシランの縮合体を加水分解する方法に関しては、ア

ルコキシシランの縮合体とメタノール等の水性溶媒との混合物を水、メタノール等の水性溶媒及びアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩からなる混合溶媒中に攪拌下に10～40分間で滴下して反応させる方法が好適に適用される。この際、溶媒中のアンモニウイオンの含量が溶媒全重量の0.5～3重量%、反応温度が10～40℃で反応を行うのが好ましい。

また、アルコキシシランの縮合体の加水分解物を加圧下に加熱する温度は105～374.1℃であることが好ましく、前記アルコキシシランの縮合体は、平均縮合度が2～8であることが好ましい。コロイダルシリカを加圧下に加熱するためには、100℃以上の温度にする必要がある。また、水の臨界温度が374.1℃であるので、コロイダルシリカの加熱は、105～374.1℃の温度で行うのがよい。

耐アルカリ性に優れたコロイダルシリカを得るに当たり、本発明者は、先ず、製造方法の異なる各種シリカの耐アルカリ性を調べた。調べたシリカは、先に述べた精密研磨用砥粒として代表的に実用化されている、1) 火炎加水分解シリカ、2) 珪酸アルカリ金属塩を脱陽イオンしたコロイダルシリカ及び3) アルコキシシランを加水分解して得た繭型コロイダルシリカの三者である。それぞれのシリカが常温で溶解するPHは、製造条件により多少の差はあるものの、概ね、1) の火炎加水分解シリカはPH12以上、2) の珪酸アルカリ金属塩を脱陽イオンしたコロイダルシリカはPH11.5前後、そして3) のアルコキシシランを加水分解して得た繭型コロイダルシリカはPH11前後であることが判明した。

このように製造方法により耐アルカリ性に差が出るのは、シリカの末端の構造に基づくものと考えられる。即ち、1)の火炎加水分解シリカは、殆どがシロキサン結合 ( $-Si-O-Si-$ ) で形成されたシリカであるのに対し、2)と3)のコロイダルシリカは、コロイド状態を保持するため又は縮合反応が不完全なために、シロキサン結合が一部水和された形の珪酸結合 ( $-Si-OH$ ) が残っていると考えられる。また、2)と3)で耐アルカリ性が異なるのは、この珪酸結合の含まれる割合が異なるものと考えられる。

これらの考えに基づき、本発明者は、珪酸結合の数をコロイド状態を保持するに十分なものを保持しながら、珪酸結合を極力減らすことに着目し、珪酸結合の少ない繭型コロイダルシリカの製造を鋭意研究してきた。アルコキシシランの加水分解は、式1のようにアルコキシシランが部分的に縮合したアルコキシシラン縮合体を経由して、最終的にシリカを生成する。添加する水の量が少ないと、アルコキシシランの加水分解は完全に進行せず、アルコキシシラン縮合体の状態で止まる。アルコキシシランが縮合する数、即ち、縮合度  $n$  は、添加する水の量を調節することにより、 $n$  が大きくない範囲で制御可能である。



## 式 1

加水分解



5

加水分解・縮合



n は自然数

従来知られている研磨用のコロイダルシリカを製造する方法  
10 は、アルコキシシラン単体を原料としているが、本発明者は、アルコキシシラン単体を原料に使用するのではなく、アルコキシシランを縮合させたアルコキシシラン縮合体を使用することにより、珪酸結合の数を減少させることができると考えた。一般的に、アルコキシシランの縮合度が大きくなるに従い、縮合体は粘度の  
15 高い液体となり、最終的には固体となる。原料として使用するアルコキシシラン縮合体は、原料としての取り扱いやすさ、加水分解の程度を勘案し、縮合度として2～8程度のものが好適に使用できる。縮合度の高いものを得ようとする、水の添加量がわずかに相違しただけで、縮合度が大きく変わるようになるので、こ  
20 の点からも適度の縮合度のものを選択するのが好ましい。

アルコキシシラン縮合体は、単独又は水性溶媒の溶液として使用する。ここで水性溶液というのは水に溶解する溶媒という意味であり、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール、ジオキサン、ジメチルスル  
25 フォキシド、アセトン等の低級ケトン類等であるが、メチルアル

コール、エチルアルコール等の低級アルコールが好適に使用することができる。

5        アルコキシシラン縮合体の加水分解は、アルコキシシランの縮合体単独又はその水性溶媒溶液を、アルカリ性の触媒を含む水溶液又は触媒と水性溶媒を含む水溶液中に滴下しながら行うことができる。触媒としては、アンモニア、アンモニウム塩等を使用することができる。また、アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、  
10        テトラブトキシシラン、2-オキシエトキシシラン等を使用することができる。具体的な反応条件としては、例えば、テトラメトキシシランの縮合体をメタノールに溶解し、アンモニアを含むメタノールと水との混合溶媒中に攪拌下に10～40分間で滴下し、テトラメトキシシランを加水分解する。触媒の量は、メタノールと水の混合溶媒中アンモニアの含量が混合溶媒の0.5～3  
15        重量％程度である。反応温度は、0～40℃で行うのがよい。反応が終了した後は、反応液を適当なコロイダルシリカの濃度になるまで濃縮し、更に、メタノールを水に置換して、コロイダルシリカのゾルを得る。

20        このようにして、アルコキシシラン縮合体の加水分解によって、繭型の形状をしたコロイダルシリカを得ることができる。反応の初期に生成したシリカ粒子が2個凝集し繭型シリカの原型を形成し、この原型シリカに加水分解で生じたシリカが成長して、最終的に繭型のコロイダルシリカが得られる。そして、得られたコロイダルシリカは、特に、電子部品の研磨用の砥粒として優れた性能を有するとともに優れた耐アルカリ性を示す。  
25

次に、コロイダルシリカを加圧下に加熱することにより、耐アルカリ性に優れたコロイダルシリカを得ることができた。これは、加圧下に加熱することにより、コロイダルシリカの珪酸結合同士が反応してシロキサン結合になり、その結果、珪酸結合の量が減少したものである。具体的には、アルコキシシラン縮合体の加水分解で製造したコロイダルシリカを、ゾルの状態でオートクレーブ中で105～374.1℃の温度で加熱する方法である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。

##### 【実施例1】

テトラメトキシシランを酸触媒で凡そ4量体に縮合したもの（以下、テトラメトキシシラン4量体と称する）とメタノールとを重量比で1：0.62の割合に混合して原料溶液を調製した。一方、反応槽に反応媒体として全体が650gで、水の濃度が15重量%、アンモニアが1重量%となるように、メタノール、水及びアンモニアを仕込んだ。反応系の温度が20℃に保持できるように冷却しながら、3.6ml/minの添加速度にて原料溶液を25分間添加して、反応せしめた。反応後、この反応液を約3倍に加熱濃縮し、更に、容量が変わらないように水を加えながら液温度が水の沸点になるまで加熱することにより水置換をし、水分散の繭型コロイダルシリカ粒子を含むゾルを得た。このゾルのシリカ粒子を日機装社製のマイクロトラック粒度分析計（微粒子のブラウン運動速度を検出する、レーザードップラー法に基づく測定器）Model-9340UPAを使用して、粒子径を測定したところ

平均粒子径は 35 nm で、粒子径分布は極めて狭いものであった。  
このゾルのシリカ粒子を透過型電子顕微鏡で観察した処、短径は  
20 nm であり、長径は 35 nm の繭型形状であることを確認し  
た。尚、実施例 1 に使用したテトラメトキシシラン縮合体は、該  
5 シランを完全に加水分解して得られた酸化珪素の量が 51 重量%  
であったことにより、凡そ 4 量体であることを確認した。

次に、このゾルを用いコロイダルシリカが 1 重量%、アンモニ  
アが 400 重量 ppm、ヒドロキシエチルセルロース (H E C)  
が 350 重量 ppm の水分散の研磨用組成物を調製し、シリコン  
10 ウエハ研磨試験を行った。その結果、研磨速度は  $0.14 \mu\text{m}/\text{min}$   
であった。研磨器具と研磨条件は以下の通りである。

研磨機	マルトー製 ML-461
研磨パッド	フジミ製サーフィン
回転数	100 rpm
15 研磨圧力	$237 \text{ g}/\text{cm}^2$
シリコンウエハ	30 mm $\Phi$

研磨したウエハを SC-1 洗浄し、Digital Instruments 社製の AFM (NanoScope IIIa Dimension 3100) を使  
用して、タッピングモードで表面粗度を測定すると、Ra が 0.  
20 177 nm であった。また、水分散の繭型コロイダルシリカ粒子  
を含むゾルの少量に、別途調整した PH 11.5 のアルカリ性水  
溶液を比較的多量加え、常温で 1 か月放置したが、その混合液は  
白濁していて、繭型コロイダルシリカ粒子がアルカリ溶液に溶解  
しなかった。

25 実施例 1 は、テトラメトキシシランを酸触媒で凡そ 4 量体に縮

合したテトラメトキシシラン4量体を原料として使用して、加水分解と縮合反応を施し繭型コロイダルシリカとしたものである。後述の比較例1で得られた繭型コロイダルシリカと比較して、比較例1のコロイダルシリカの粒子径が70nmであるのに対し、  
5 実施例1のコロイダルシリカの粒子径は35nmと小さくなっている。研磨効率（研磨速度）は0.14 $\mu\text{m}/\text{min}$ であり比較例1の研磨速度0.09 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上のものとなっている。更に、AFMによる研磨面の粗度もRaが0.177nmであり比較例1のRa0.267nmよりかなり優れていることが認められた。また、耐アルカリ性に関しても、比較例1のコロイダルシリカがPH11.5のアルカリ性水溶液に溶解したのに対して、  
10 実施例1のコロイダルシリカはPH11.5のアルカリ性水溶液に長時間放置しても溶解しなかったことから、耐アルカリ性が向上していることが認められる。

#### 15 【実施例2】

実施例1で得た水分散のコロイダルシリカ粒子を含むゾルを少量のアンモニアを添加した上でオークレープに入れ200℃まで加熱して30分間放置した。得られたコロイダルシリカは、実施例1のコロイダルシリカの繭型形状を維持し、研磨試験では実施  
20 例1以上の研磨速度と実施例1と同様の研磨面粗度が確認された。また、得られた繭型コロイダルシリカ粒子を含むゾルの少量に、別途調整したPH11.5のアルカリ性水溶液を比較的多量加え、常温で1か月放置したが、その混合液は白濁していて、繭型コロイダルシリカ粒子がアルカリ溶液に溶解してはいなかった。  
25 これは、コロイダルシリカの耐アルカリ性が加圧加熱により

向上したことを示すものである。

【比較例 1】

テトラメトキシシランとメタノールとを重量比で 1 : 0.27  
の割合に混合して原料溶液を調製した。一方、反応槽に反応媒体  
5 として全体が 650 g で、水の濃度が 14.7 重量%、アンモニア濃度が 0.93 重量%となるように、メタノール、水、アンモニアを仕込んだ。反応系の温度が 20℃に保持できるように冷却しながら、3.6 ml/min の添加速度にて原料溶液を 25 分間添加して、反応せしめた。以下、実施例 1 と同様にして、濃縮  
10 及び水置換を行うことにより、水分散の繭型コロイダルシリカ粒子を含むゾルが得られた。このゾルのシリカ粒子をレーザードップラー法で粒子径を測定したところ平均粒径は 70 nm であった。このゾルのシリカ粒子を透過型電子顕微鏡で観察した処、短径は 40 nm であり、長径は 70 nm の繭型形状であることを確認した。以下、実施例 1 と同様にして、濃縮及び水置換を行うことにより、水分散の繭型コロイダルシリカ粒子を含むゾルが得られた。次に、このゾルを用い、実施例 1 と同様にして研磨用組成物を調製し、実施例 1 と同様にしてシリコンウェハ研磨試験を行った。その結果、研磨速度は 0.09  $\mu\text{m}/\text{min}$  であった。こ  
20 の研磨したウェハを実施例 1 と同様な方法で表面粗度を測定すると、Ra が 0.267 nm であった。また、この水分散のコロイダルシリカ粒子を含むゾルの少量に、別途調整した PH 11.5 のアルカリ性水溶液を比較的多量加え、常温で 1 か月放置したところ、その混合液は透明となり、コロイダルシリカ粒子がアルカリ  
25 リ溶液に溶解していた。

### 産業上の利用可能性

アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下で加水分解、縮合を行うことにより、繭型のコロイダルシリカが得られ、この繭型コロイダルシリカは電子材料等の研磨用砥粒として優れた性能をもつとともに優れた耐アルカリ性をもつものである。また、アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下で加水分解、縮合を行うことにより得た繭型のコロイダルシリカを、更に、加圧下に加熱することにより繭型コロイダルシリカが得られ、この繭型コロイダルシリカは電子材料等の研磨用砥粒として優れた性能をもつとともに優れた耐アルカリ性をもつものである。

## 請 求 の 範 囲

1. PH 11.5 以下のアルカリ性水溶液中で溶解しないことを特徴とする繭型コロイダルシリカ。

5

2. アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下に加水分解させることによって得られる繭型コロイダルシリカ。

10

3. アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩触媒の存在下に加水分解させて得たコロイダルシリカを更に加圧下に加熱することによって得られる繭型コロイダルシリカ。

15

4. 前記コロイダルシリカを加圧下に加熱する温度が 105 ~ 374.1℃であることを特徴とする請求項 3 に記載の繭型コロイダルシリカ。

20

5. 前記アルコキシシランの縮合体が、平均縮合度が 2 ~ 8 であることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 のいずれかに記載の繭型コロイダルシリカ。

6. 請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の繭型コロイダルシリカからなる精密研磨用の砥粒。

25



7. アルコキシシランの縮合体又はその水性溶媒溶液をアンモニア若しくはアンモニウム塩の水溶液又はアンモニア若しくはアンモニウム塩と水性溶媒を含む水溶液中に滴下しながらアルコキシシランを加水分解することを特徴とする繭型コロイダルシリカの製造方法。

8. アルコキシシランの縮合体又はその水性溶媒溶液をアンモニア若しくはアンモニウム塩の水溶液又はアンモニア若しくはアンモニウム塩と水性溶媒を含む水溶液中に滴下しながらアルコキシシランを加水分解し、更に、加圧下に加熱することを特徴とする繭型コロイダルシリカの製造方法。

9. 前記アルコキシシランの縮合体の加水分解物を加圧下に加熱する温度が  $105 \sim 374.1^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 8 に記載の繭型コロイダルシリカの製造方法。

10. 前記アルコキシシランの縮合体が、平均縮合度が  $2 \sim 8$  であることを特徴とする請求項 7 から請求項 9 のいずれかに記載の繭型コロイダルシリカの製造方法。

## 補正書の請求の範囲

[2004年6月14日(14.06.04)国際事務局受理：出願当初の  
請求の範囲1は補正された。他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) PH 11 を超えて PH 11.5 以下のアルカリ性  
水溶液中で溶解しないことを特徴とする 菌型コロイダルシリ  
カ。

5

2. アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩  
触媒の存在下に加水分解させることによって得られる 菌型コ  
ロイダルシリカ。

10

3. アルコキシシランの縮合体をアンモニア又はアンモニウム塩  
触媒の存在下に加水分解させて得たコロイダルシリカを更に  
加圧下に加熱することによって得られる 菌型コロイダルシリ  
カ。

15

4. 前記コロイダルシリカを加圧下に加熱する温度が 105 ~ 3  
74.1℃であることを特徴とする請求項3に記載の 菌型コロ  
イダルシリカ。

20

5. 前記アルコキシシランの縮合体が、平均縮合度が 2 ~ 8 であ  
ることを特徴とする請求項2又は請求項3のいずれかに記載  
の 菌型コロイダルシリカ。

6. 請求項1から請求項5のいずれかに記載の 菌型コロイダルシ  
リカからなる精密研磨用の砥粒。

25

## 条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項において、「PH11.5以下のアルカリ性水溶液中で溶解しないことを特徴とする繭型コロイダルシリカ」を「PH11を超えてPH11.5以下のアルカリ性水溶液中で溶解しないことを特徴とする繭型コロイダルシリカ」に補正した。

これは、従来のコロイダルシリカは、PH11以下のアルカリ性水溶液中で溶解しないが、11を超えるPHのアルカリ水溶液には溶解するので、本願発明のコロイダルシリカは、11を超えて11.5以下のPHのアルカリ水溶液に溶解しないことを明確にするものである。